



## CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE UMA BENTONITA DA MINA BRAVO, BOA VISTA, PARAÍBA <sup>1</sup>

(Com 8 figuras)

ISABELE BULHÕES ARANHA <sup>2</sup>  
CRISTIANO HONÓRIO DE OLIVEIRA <sup>2,3</sup>  
REINER NEUMANN <sup>2</sup>  
ARNALDO ALCOVER NETO <sup>2</sup>  
PABLO MUNAYCO <sup>4</sup>  
ROSA BERNSTEIN SCORZELLI <sup>4</sup>  
ROSANE A. S. SAN GIL <sup>5</sup>

**RESUMO:** A bentonita chocolate, oriunda da mina Bravo, Boa Vista, PB, foi detalhadamente caracterizada como subsídio a uma aplicação de maior valor agregado, considerando sua elevada capacidade de troca catiônica (CTC) – 106meq/100g. Foram identificados esmectita, quartzo e jarosita na amostra bruta, e a fração fina, abaixo de 10µm, contém apenas esmectita, com traços de quartzo. A espectroscopia Mössbauer do <sup>57</sup>Fe indicou que todo o ferro da amostra é trivalente, carregado por goethita (de 28 a 32% do total) ou na camada octaédrica da esmectita. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>27</sup>Al no estado sólido (RMN-MAS de <sup>27</sup>Al) indicou que apenas 1% do Al da amostra situa-se na camada tetraédrica da esmectita, estando o restante na camada octaédrica. A composição química da amostra, associada às considerações espectroscópicas, classificou a esmectita como uma montmorillonita rica em ferro. As análises termodiferenciais/termogravimétricas, com o pico endotérmico de desidroxilação do argilomineral centrado em 488,6°C, e as análises de espectroscopia na região do infravermelho confirmam a classificação.

**Palavras-chave:** Bentonita chocolate. Esmectita. Montmorillonita rica em Fe. Ressonância Magnética Nuclear. Espectroscopia Mössbauer.

**ABSTRACT:** Mineralogical characterization of a bentonite from Bravo mine, Boa Vista, Paraíba.

A bentonite sample from Bravo mine, Boa Vista District (Paraíba, NE Brazil), presenting the high Cation Exchange Capacity (CEC) of 106meq/100g, was thoroughly characterized, in order to find the best added-value application for it. Smectite, quartz, and jarosite have been identified in the run of mine (ROM) sample, whereas the size fraction under 10µm contains only smectite with traces of quartz. All the iron in the sample is Fe<sup>3+</sup>, as analysed by <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy, and its sole carriers are smectite, exclusively in the octahedral layer, and goethite, around 30% (wt) in both samples. According to solid state <sup>27</sup>Al Nuclear Magnetic Resonance, only 1% of the aluminium is located in the tetrahedral layer of the smectite, whereas 99% of it is octahedral. The clay's chemical composition and its spectroscopic signature classify the chocolate bentonite as an iron-rich montmorillonite. Thermal analysis, with an endothermic peak due to smectite dehydroxylation at 488.6°C, and FTIR (Fourier Transformed Infrared) Spectroscopy, confirm the classification.

**Key words:** Bentonite “chocolate”. Smectite. Iron-rich montmorillonite. Nuclear Magnetic Resonance. Mössbauer Spectroscopy.

### INTRODUÇÃO

Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, que independe de sua origem ou ocorrência (GRIM, 1968; MADSEN, 1977). As esmectitas apresentam-se

como lamelas, estrutura básica formada por duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de magnésio e alumínio, numa estrutura de tipo 2:1 (Fig.1). As folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas,

<sup>1</sup> Submetido em 27 de março de 2007. Aceito em 10 de maio de 2007.

<sup>2</sup> Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro RJ, Brasil. E-mail: ibulhoes@cetem.gov.br.

<sup>3</sup> Endereço atual: PETROBRAS SA. Av. República do Chile, 65, sala 1901N, Centro, 20031-912 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, Urca, 22290-180, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Prédio do Centro de Tecnologia, Bloco A, 7º andar, Cidade Universitária. 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

levando a uma fraca ligação entre as camadas. Substituições isomórficas podem ocorrer tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas, definindo o mineral e suas propriedades físico-químicas. Nos tetraedros, a substituição mais comum é a do íon  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , enquanto os octaedros podem ser ocupados por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$  (GÜNGÖR, 2000; MURRAY, 2000). Este tipo de substituição provoca um desbalanceamento elétrico, que é compensado por cátions, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (e mais raramente  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e outros), que se posicionam entre as lamelas, gerando forte potencial repulsivo na sua superfície. O desbalanceamento elétrico gerado por substituições isomórficas, compensado pela presença dos cátions interplanares, contribui para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer

expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca dos cátions interplanares, sendo esta a sua principal característica (MOORE & REYNOLDS, 1989). O desbalanceamento de carga na superfície de uma esmectita pode variar de 0,2 a 0,6 por unidade de célula (GRIM, 1962). A facilidade em trocar os cátions interplanares reflete-se numa capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g, e as principais propriedades tecnológicas das esmectitas completam-se com as elevadas áreas superficiais, que podem atingir  $800\text{m}^2/\text{g}$ .

As diferentes esmectitas distinguem-se em função: i) da ocupação dos sítios octaédricos: dioctaédricas, nas quais  $\frac{2}{3}$  do total destes sítios são ocupados por cátions trivalentes, e trioctaédricas, com total ocupação de tais sítios por cátions divalentes; ii) da natureza dos cátions presentes em sua estrutura e iii) da localização das substituições isomórficas geradoras de carga (Tab.1).

A bentonita possui características peculiares e importantes para um diversificado campo de utilizações industriais, destacando-se aplicações como: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo; (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) pelletização de minério de ferro; (d) descoramento de óleos e clarificação de bebidas; (e) impermeabilizante de solos; (f) absorvente sanitário para animais de estimação; (g) carga mineral, em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos e outros; (h) agente plastificante para produtos cerâmicos; (i) composição de cimento, entre muitas outras (MURRAY, 2000). Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização de uma bentonita brasileira, com o emprego de técnicas espectroscópicas e termogravimétricas de análise.

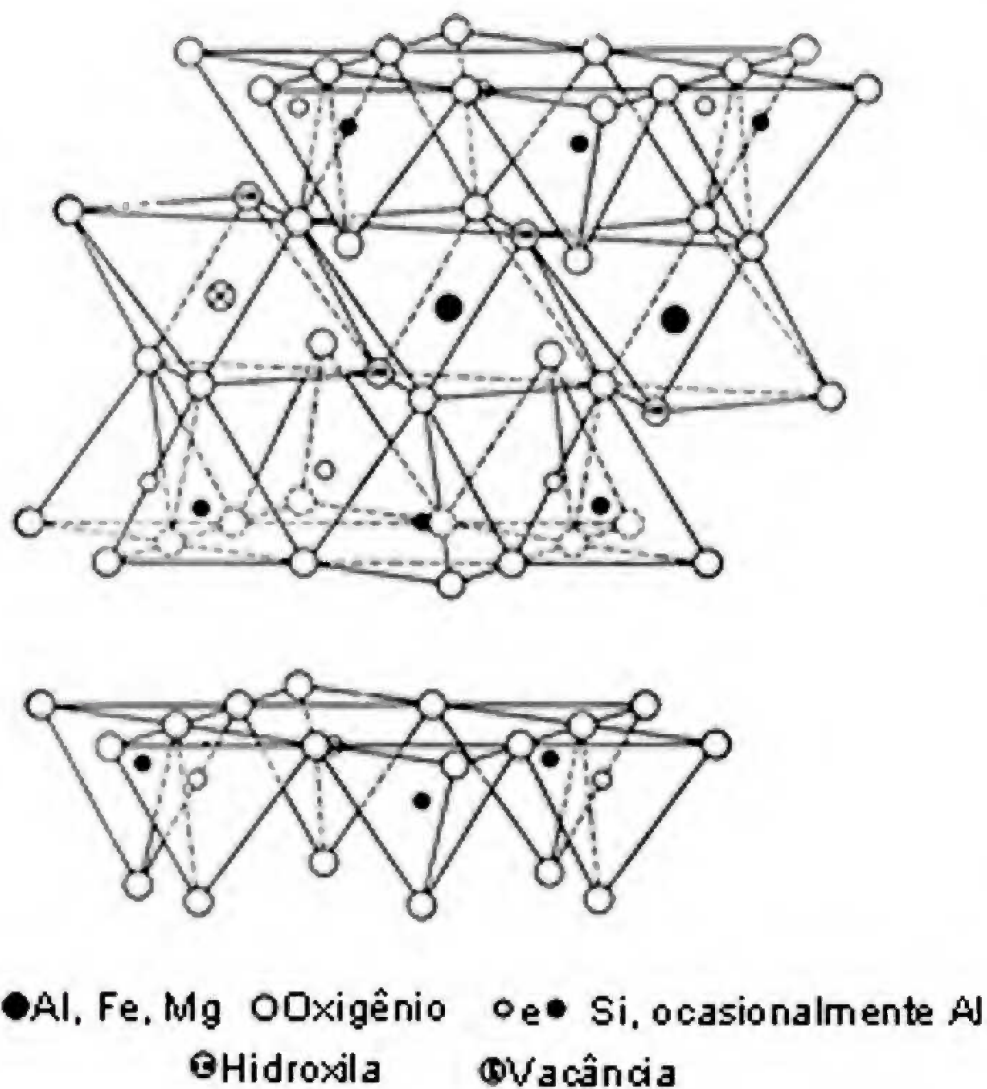


Fig.1- Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica (DANA, 1983).

TABELA 1. Classificação das principais esmectitas e suas fórmulas ideais (MOORE &amp; REYNOLDS, 1989).

CÁTION OCTAÉDRICO PREDOMINANTE	CARGA LAMELAR OCTAÉDRICA	CARGA LAMELAR TETRAÉDRICA
Fe <sup>+3</sup>	—	Nontronita R <sup>+0,33</sup> Fe <sup>+3</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>3,67</sub> Al <sub>0,33</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Al <sup>+3</sup>	Montmorilonita R <sup>+0,33</sup> (Al <sub>1,67</sub> Mg <sub>0,33</sub> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Beidelita R <sup>+0,33</sup> Al <sub>2</sub> (Si <sub>3,67</sub> Al <sub>0,33</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Mg <sup>+2</sup>	Hectorita R <sup>+0,33</sup> (Mg <sub>2,67</sub> Li <sub>0,33</sub> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Saponita R <sup>+0,33</sup> Mg <sub>3</sub> (Si <sub>3,67</sub> Al <sub>0,33</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>

(R) cátion interplanar.

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de bentonita foram obtidas na mina Bravo, em Boa Vista, Paraíba, numa região que responde por 91,4% da produção brasileira (OLIVEIRA, 2006). Diversos tipos foram coletados, seguindo a distinção cromática usada pela mineradora, que diferencia os tipos de bentonita pela cor dos horizontes: chocolate (marrom), verde lodo (verde) e bofe (bege). Um quarto tipo, chocobofe, representa um nível intermediário entre os horizontes chocolate e bofe, e seus resultados, portanto, são intermediários. Este estudo foi desenvolvido sobre o tipo bentonita chocolate, que apresentou menos contaminantes (somente quartzo identificado por difração de raios X) e elevada capacidade de troca catiônica (CTC) (BALTAR *et al.*, 2003).

Apesar de consideradas indistintamente em diversos produtos comerciais, trabalhos em andamento confirmam que os diferentes tipos de bentonita diferem quanto às suas características mineralógicas, químicas e quanto ao seu desempenho tecnológico, o que colabora para criar as incertezas derivadas de dados desencontrados e conflitantes, muitas vezes oriundos de amostras diferentes. GOPINATH *et al.* (1988) já haviam alertado sobre a heterogeneidade nas características das bentonitas do distrito de Boa Vista, particularmente na bacia mais ocidental, a área Bravo, e a associam tanto à petrologia das rochas precursoras, quanto ao aporte de material pela erosão da encaixante.

Uma amostra representativa *run of mine* (ROM) do minério, denominada bruta, foi previamente britada, e diversas de suas frações analisadas por DRX para orientar os passos subseqüentes. Uma alíquota desta amostra foi dispersa em água destilada deionizada (2% massa/vol) com auxílio de um agitador *Hamilton Beach*, classificada a úmido em peneira de 53µm, e a suspensão passante

foi deixada em repouso por 24h, sendo então o sobrenadante aspirado e a fração argila concentrada por centrifugação, sem que a amostra seja seca (POLIVANOV, 2002). Esta fração, com tamanho inferior a 10,0 µm ( $D_{50} = 5,0\mu\text{m}$ ), medido por espalhamento de luz em difratômetro *laser Malvern Mastersizer 200E*, foi utilizada nas análises subseqüentes.

A composição química da amostra bruta, e enxofre da amostra fina, foram determinados por fluorescência de raios X (FRX), em pastilha fundida com tetraborato de lítio, em um espectrômetro *Bruker-AXS* modelo *S4-Explorer*, equipado com tubo de Rh. A composição da amostra fracionada foi determinada por absorção atômica, para os elementos Na, K, Ca Mg e Fe, após abertura ácida, em equipamento *VARIAN 55B*, e por gravimetria e volumetria para Si e Al, respectivamente. A perda ao fogo (PF) foi obtida por análise gravimétrica a 1000°C, a partir de amostras previamente secas.

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó, em equipamento *Bruker-AXS D5005*, com radiação Co  $\alpha$  (35kV e 40mA), geometria de feixe paralelo com espelho de *Goebel*, velocidade do goniômetro de 0,02° por passo, tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e intervalo de 2 a 80° 2θ, ou de 2 a 40° 2θ, quando apenas a região da reflexão basal foi avaliada. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software Bruker-AXS Diffraction<sup>Plus</sup>*. O argilomineral foi melhor identificado a partir do deslocamento da distância interplanar do plano basal após: i) troca do cátion interplanar por Mg, seguido de intercalação com etilenoglicol; ou ii) troca do cátion interplanar por K, seguida de aquecimento a 550°C.

As análises por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram executadas em um equipamento *NICOLET Magna*

760, por transmitância, a 64 scans e com resolução  $2\text{cm}^{-1}$ , em pastilhas de 1% de bentonita em CsI.

As análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) foram obtidas em equipamento *TA Instruments* modelo *SDT2960* em cadinhos de platina, à taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de temperatura ambiente até  $1200^\circ\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ , com vazão de  $100\text{mL}/\text{min}$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada como referência. A interpretação foi efetuada com os *softwares* do fabricante, e as derivadas das análises termodiferenciais, além das curvas apresentadas, foram utilizadas na definição das temperaturas relevantes.

O espectro Mössbauer foi obtido em geometria de transmissão usando uma fonte  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Os deslocamentos isoméricos apresentados nesse trabalho são dados em referência ao  $\text{Fe-}\alpha$ . Os espectros foram coletados em três temperaturas: 4,2K, 77K e 300K. Os dados medidos a baixa temperatura foram coletados em um criostato de banho, com a fonte e o absorvedor à temperatura de hélio líquido (4,2K).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alumínio e silício,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR, foram obtidos em equipamento *Bruker DRX-300*, com campo de 7,05 Tesla, nas frequências de Larmor 78 MHz e 59,6 MHz, respectivamente. Foram utilizados rotores de 4mm em velocidade de rotação de 10 e 4kHz, respectivamente, usando-se como referências amostras sólidas de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta = 0,0$  ppm) e caolinita ( $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta = -91,5$  ppm).

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada por troca catiônica com acetato de potássio, seguida por troca com acetato de amônio e quantificação do potássio deslocado, na solução, por espectrometria de chama (JACKSON, 1967). Considerando o valor elevado (105 e 107 meq/100g, em duplicata), a CTC foi determinada pelo método alternativo utilizando azul de metileno, também em duplicata, com resultados semelhantes (ASTM, 1992; KAHR & MADSEN, 1995).

Determinou-se a área superficial BET das bentonitas secas a  $110^\circ\text{C}$  e mantidas em vácuo por 24h, por sorção de  $\text{N}_2$  em equipamento *Micromeritics ASAP 2010* a 77 K.

## RESULTADOS

A tabela 2 mostra a composição química e perda ao fogo da bentonita chocolate bruta e de sua fração fina.

Os espectros de difração de raios X da bentonita chocolate, amostra bruta e fracionada (Fig.2), permitiram a identificação de esmectita e quartzo em ambas as amostras, sendo o quartzo apenas traço na fração fina. Na amostra bruta, foram também identificados traços de jarosita. Esse mineral foi perfeitamente identificado numa das frações mais grossas desta amostra, onde ocorre em quantidades maiores.

Os espectros Mössbauer da bentonita chocolate bruta medidos a diferentes temperaturas (300, 77 e 4,2K) são apresentados na figura 3. Os espectros nas três temperaturas mostram a presença de dois dubletes quadrupolares associados à presença de esmectita em configuração *cis* e *trans*, e uma componente magnética que se apresenta com uma distribuição de campos hiperfinos. À baixa temperatura essa componente foi identificada como um sexteto característico da goethita. A identificação das espécies de ferro foi feita em função dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros nas três temperaturas (Tab.3). Na figura 4 mostram-se os espectros Mössbauer da bentonita chocolate bruta e fina, medidos a 77K. Os parâmetros hiperfinos estão listados na tabela 3. Pode-se observar que ~30% do Fe presente nas amostras se encontram sob a forma de goethita. Na amostra fina, significa que 2,46% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é goethítico, o que equivale a 2,74% de goethita na amostra. Analisando as áreas dos dubletes associados ao Fe na esmectita em configuração *cis* e *trans*, pode-se estimar que ~75% do ferro esmectítico se encontra numa vizinhança *cis*, isto é, os dois  $\text{OH}^-$  no octaedro que cerca o metal (além de quatro  $\text{O}^{2-}$ ) ocupam posições adjacentes, enquanto 25% dos sítios são isômeros *trans*, com  $\text{OH}^-$  em posições opostas (WAGNER & WAGNER, 2004). Em função dos valores dos deslocamentos isoméricos e desdobramento quadrupolar obtidos para as amostras bruta e fracionada da bentonita, é possível afirmar que estes são associados à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

TABELA 2. Análise química e perda ao fogo (ambas em % massa).

BENTONITA	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$	P. F.
Bruta	15,8	0,63	10,40	0,4	2,8	0,75	54,3	0,38	12,68
Fina	19,2	0,67	8,80	0,19	2,80	0,46	53,0	0,07	12,1

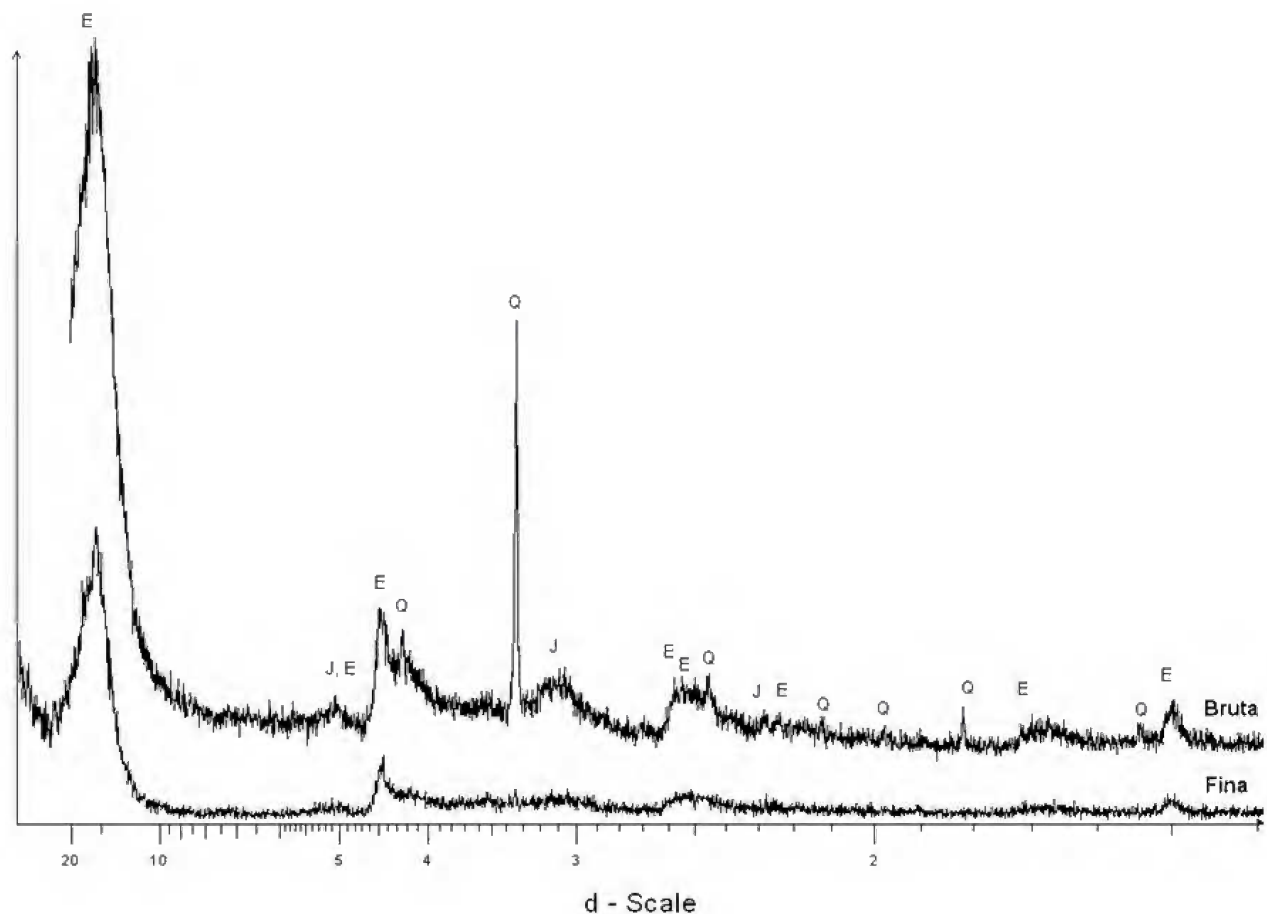


Fig.2- Difractogramas de raios X da amostra bruta e da fração fina da bentonita chocolate (E – esmectita, ICDD 00-013-0135; Q – quartzo, ICDD 00-046-1045; J – jarosita, ICDD 01-071-1777). Contagens acima de 22 Å com influência do feixe direto.

A análise por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de alumínio 27, RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  (Fig.5), indicou que a amostra fina da bentonita chocolate apresenta apenas 1% do total do alumínio em sítios tetraédricos, excluindo a possibilidade de se tratar de beidellita ou nontronita, com extensa substituição do Al tetraédrico. Também não foi identificado outro carreador do elemento.

O espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  (Fig.6), por outro lado, identificou Si referente à esmectita, com deslocamento químico em -93,2ppm, e sinal correspondente à presença de quartzo- $\alpha$ , em -107ppm, corroborando os resultados da difração de raios X. A presença de numerosas bandas laterais em ambos os espectros deve-se à proximidade dos sítios de Al e Si com o ferro estrutural presente nessa argila.

O termograma da bentonita chocolate é apresentado na figura 7. Observa-se perda de massa da ordem de 12% até 250°C, relacionada à perda de água adsorvida e de hidratação de cátions

interplanares, com pico endotérmico associado ao máximo em 98,15°C. Um evento muito suave de perda de massa, com pico ao redor de 280°C, refere-se à desidroxilação de goethita, já identificada por espectroscopia Mössbauer. Um evento mais intenso, de 320 a 600°C e com pico endotérmico em 488,6°C, é a desidroxilação dos argilominerais, correspondendo à perda de 4,6% da massa inicial, que posicionaria essa esmectita como nontronita, montmorillonita com elevado teor de Fe, ou ainda como beidellita (TODOR, 1976). O mesmo autor sugere ainda que o evento melhor definido de perda de massa refere-se à eliminação da água prioritariamente ligada aos sítios octaédricos, com saída da água ligada aos sítios tetraédricos mais gradual, que se estende até o pico endotérmico seguido de exotérmico a 880°C, num total de 5,7% da massa. A partir dos resultados obtidos, o argilomineral presente na bentonita chocolate pode ser definido como uma montmorillonita com elevado teor de Fe.

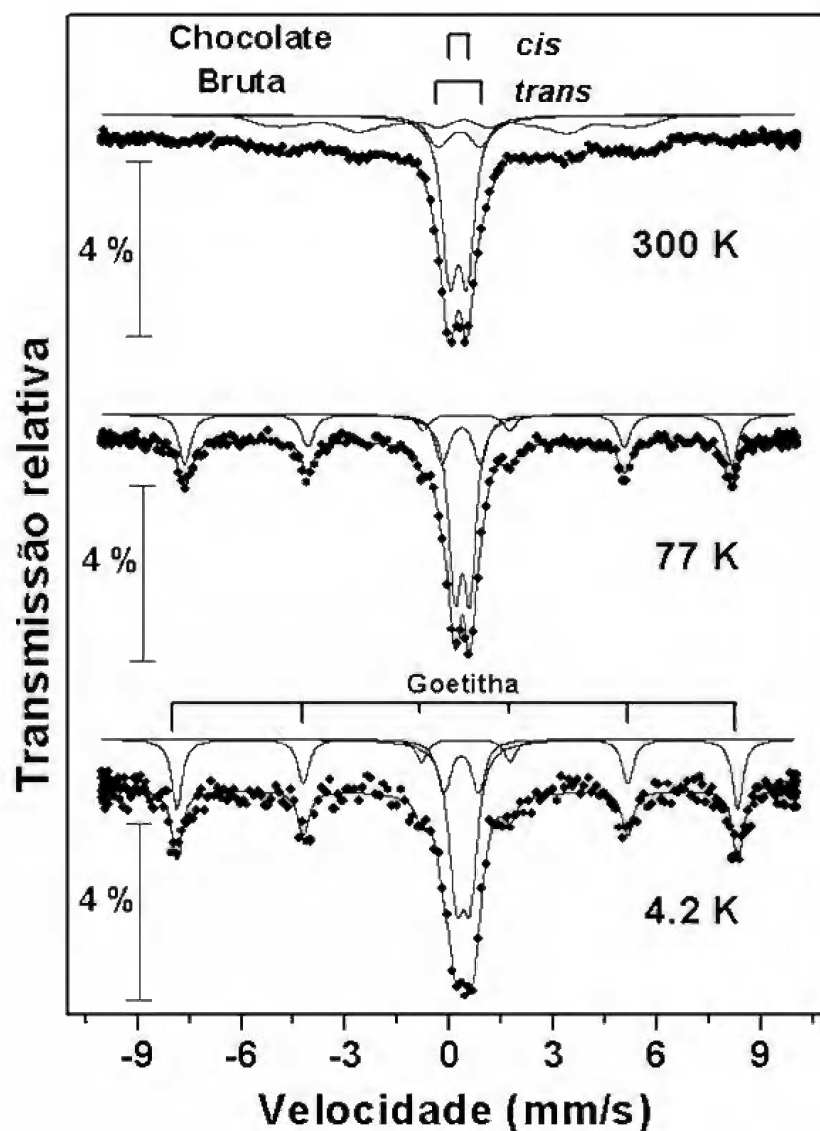


Fig.3- Espectros Mössbauer, medidos a 300, 77 e 4,2 K, da bentonita chocolate bruta.

TABELA 3. Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros das amostras chocolate bruta e fina, medidos a diferentes temperaturas.

Fe <sup>3+</sup> ESMECTITA CIS					Fe <sup>3+</sup> ESMECTITA TRANS				Fe <sup>3+</sup> GOETHITA				
CHOCOLATE BRUTA													
T(K)	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	IS	QS	Γ	A	B <sub>hf</sub>
300	0,37	0,45	0,50	51	0,37	1,19	0,70	18	0,41	-0,21	0,35	31	28,2
77	0,47	0,43	0,35	51	0,44	1,10	0,42	18	0,48	-0,22	0,38	32	48,9
4,2	0,49	0,40	0,40	49	0,44	0,99	0,40	16	0,46	-0,23	0,33	35	50,2
CHOCOLATE FINA													
77	0,46	0,43	0,32	55	0,44	1,10	0,42	17	0,47	-0,25	0,49	28	49,06

IS, QS, Γ medidos em mm/s; B<sub>hf</sub> = campo hiperfino (T); IS = deslocamento isomérico, medido em relação ao Fe alfa a temperatura ambiente; Γ = largura de linha; QS = desdobramento quadrupolar; A = área relativa à quantidade de Fe (%) na amostra

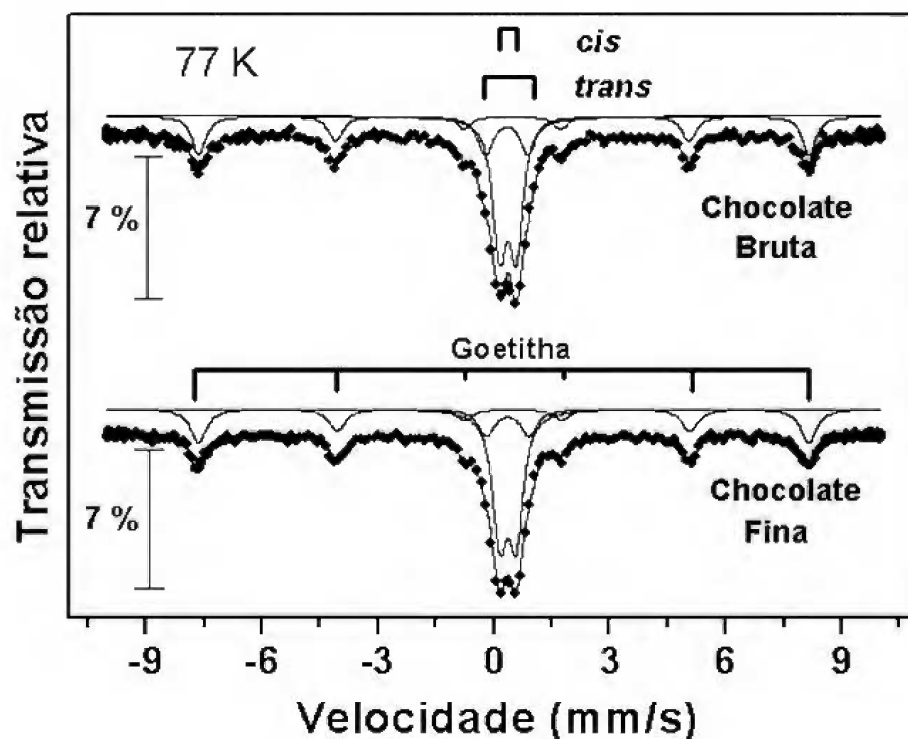


Fig. 4- Espectros Mössbauer das amostras bentonita chocolate bruta e fina, medidos a 77 K..

Os picos exotérmicos em temperaturas maiores, sem variação de massa, correspondem aos rearranjos do retículo cristalino, sendo o principal devido à formação de uma nova fase similar à mullita (SMYKATZ-KLOSS, 1974) ou cristalização dos óxidos (TODOR, 1976): bem definido a aproximadamente 904°C e precedido de um pico endotérmico, provavelmente devido à destruição das ligações remanescentes da esmectita.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier da bentonita chocolate (Fig. 8) apresenta as bandas características de esmectita (VAN DER MAREL & BEUTELSPACHER, 1976; KARAKASSIDES *et al.*, 1999).

A região entre 3000 e 4000 $\text{cm}^{-1}$  contém as frequências de estiramento de OH. Posição e forma da banda de estiramento dependem da natureza dos átomos octaédricos com os quais os grupos OH estão coordenados. A banda ao redor de 3625 $\text{cm}^{-1}$  é típica de esmectitas com elevado teor de Al nas posições octaédricas. A banda em 3450 $\text{cm}^{-1}$ , por outro lado, deve-se aos grupos OH da água de hidratação, assim como a vibração em 1643 $\text{cm}^{-1}$  deve-se à deformação angular H-O-H da água.

Encontram-se na região entre 950 e 1200 $\text{cm}^{-1}$  as vibrações de estiramento das ligações Si-O-Si e Si-O-M (M= Al, Mg, Fe). Teoricamente ocorrem quatro

bandas de vibração nesta faixa, uma da vibração de estiramento do oxigênio apical, compartilhado pelas folhas tetraédricas e octaédricas, portanto perpendicular ao plano formado pelas folhas, e outras três de estiramento da ligação entre silício e os átomos de oxigênio da base dos tetraedros (KARAKASSIDES *et al.*, 1999). Uma destas localiza-se em 1113 $\text{cm}^{-1}$ , e as outras duas são próximas à frequência da vibração de estiramento do oxigênio apical, a 1035,6 $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas observadas entre 800-950 $\text{cm}^{-1}$  referem-se às vibrações angulares dos grupos OH. A banda em 918 $\text{cm}^{-1}$ , especificamente, deriva da ligação Al-OH-Al, e seu ombro em 880 $\text{cm}^{-1}$  de uma componente Al-OH-Fe, mostrando a substituição isomórfica de Al por Fe nos sítios octaédricos. A banda em 834 $\text{cm}^{-1}$  refere-se às ligações Al-OH-Mg, e em 796 $\text{cm}^{-1}$  corresponde à frequência de estiramento das ligações Si-O-Al dos sítios tetraédricos, com intensidade muito reduzida pela substituição de apenas 1% de Al neste sítio, determinada por RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$ .

A região abaixo de 600 $\text{cm}^{-1}$ , por fim, é a das vibrações angulares das ligações Si-O-Si e Si-O-Al. A banda em 525 $\text{cm}^{-1}$  refere-se à ligação Si-O-Al, e mostra a substituição de Al por Si nos sítios tetraédros. A banda em 471 $\text{cm}^{-1}$  é devida à vibração angular Si-O-Mg, e em 422 $\text{cm}^{-1}$  deve-se à ligação Si-O-Si.

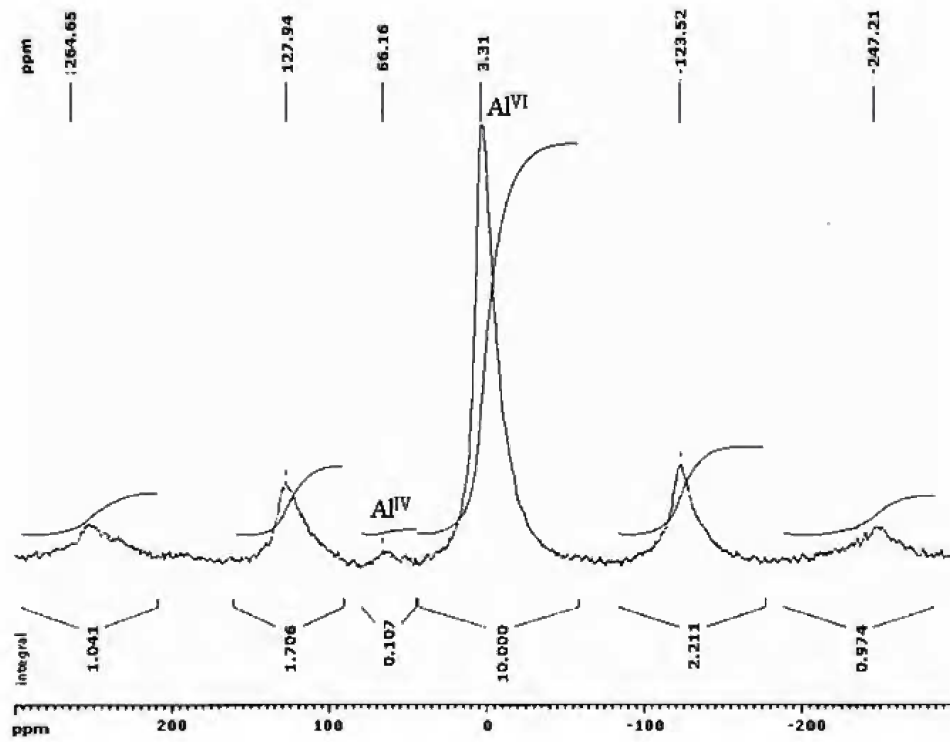


Fig.5- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de  $^{27}\text{Al}$  da bentonita chocolate. ( $\text{Al}_{\text{tet}} \approx 66$  ppm;  $\text{Al}_{\text{oct}} \approx 3,3$  ppm; demais picos bandas laterais).

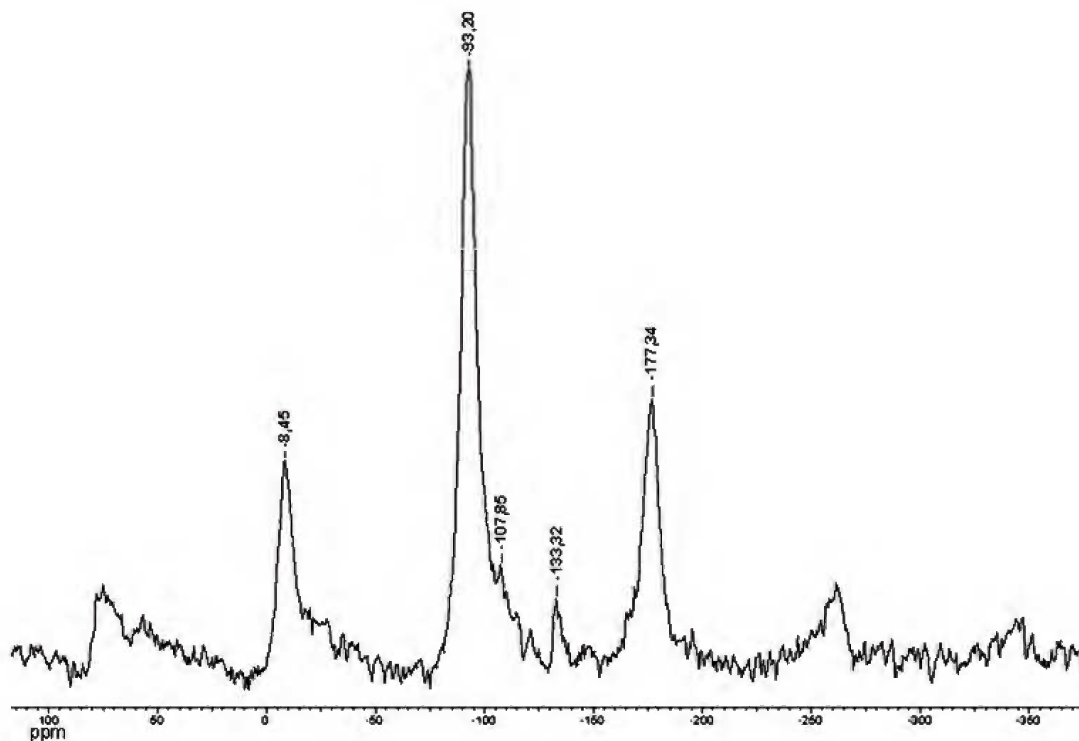


Fig.6- Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$  da bentonita chocolate. ( $\text{Si}_{\text{tet esmectita}} \approx 93$  ppm;  $\text{Si}_{\text{quartzo}} \approx 107$  ppm).



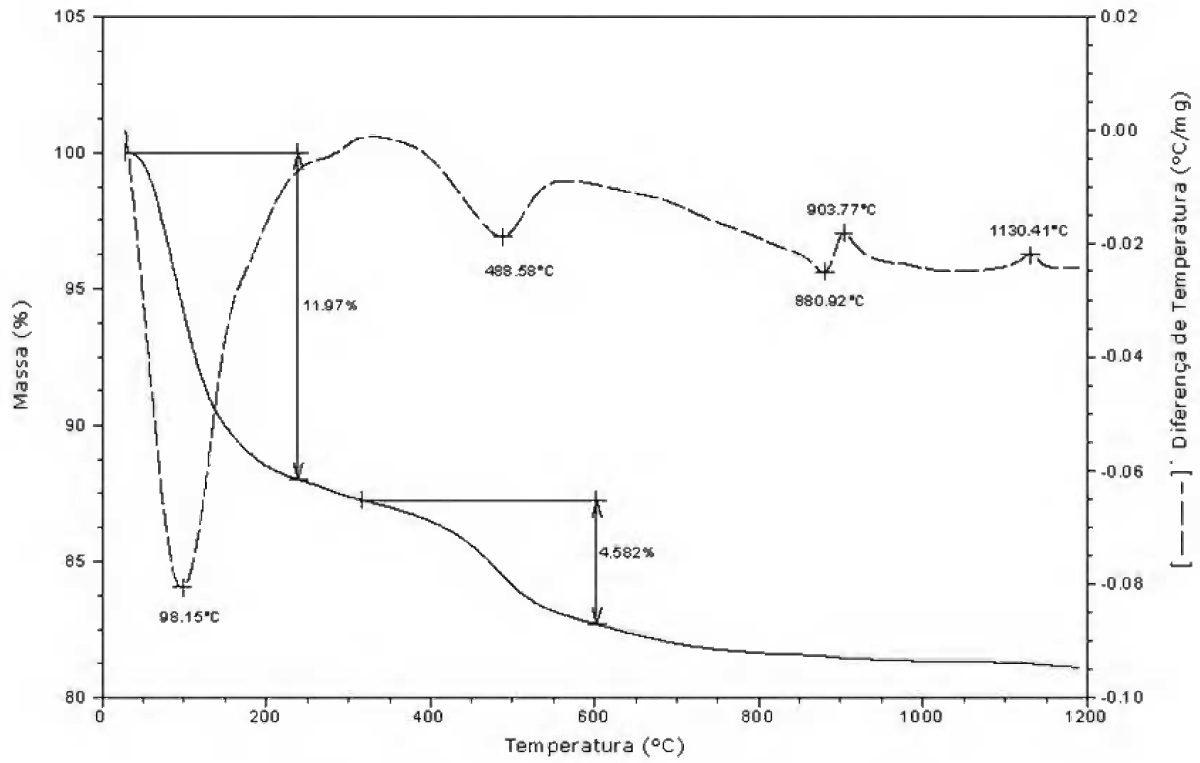


Fig.7- Termograma (TG -DTA) da bentonita chocolate.

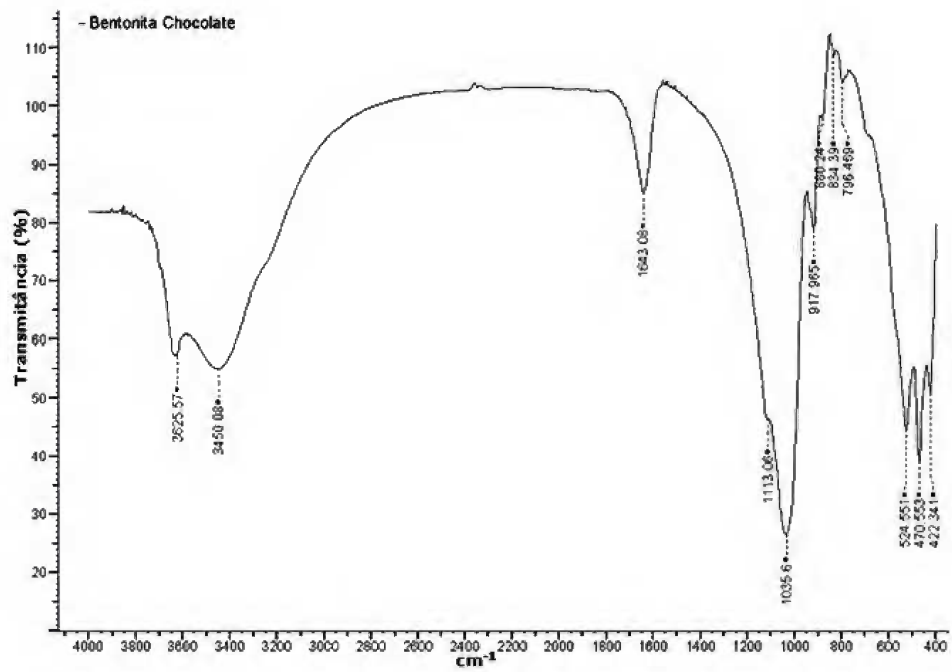


Fig.8- Espectro de infravermelho por transformada de Fourier da bentonita chocolate.

## CONCLUSÕES

Apesar do fracionamento da amostra para separação da fração argila, pela Lei de Stokes, ter seguido os procedimentos clássicos (sintetizados, por exemplo, em MOORE & REYNOLDS, 1989), a análise por espalhamento de luz (teoria completa de Mie) mostrou que o corte, efetivamente, foi a 10 $\mu$ m, com tamanho médio de 5,0 $\mu$ m da suposta fração argila. A despeito de possíveis incoerências pelas grandezas físicas diferentes empregadas para determinar tamanho, a diferença entre os diâmetros de Stokes e de Mie determinados não pode ser tão expressiva e certamente a amostra é mais grossa do que o previsto pela Lei de Stokes.

As análises espectroscópicas determinaram que: i) ~70% do ferro analisado na amostra fina localiza-se na estrutura da esmectita, exclusivamente na forma de ferro trivalente em posição octaédrica; e ii) apenas 1% do alumínio analisado na amostra fina localiza-se em posição tetraédrica, em substituição ao silício.

As restrições impostas pelos dados espectroscópicos e a análise química da amostra levaram à conclusão de que a bentonita chocolate é uma montmorillonita rica em ferro. Os resultados da análise térmica e da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier corroboraram o resultado. Somente a combinação dos diversos métodos utilizados permite identificar com precisão o mineral de argila desta jazida.

## REFERÊNCIAS

- ASTM, 1992. **Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay**. ASTM C837-81.
- BALTAR, C.A.M.; LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.D. & ARANHA, I.B., 2003. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. In: BALTAR, C.A.M. & LUZ, A.B. (Eds.) **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Recife: CETEM/UFPE. p.21-46.
- DANA, J.D., 1983. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 642p.
- GOPINATH, T.R.; SCHUSTER, H.D. & SCHUCKMANN, W.K., 1988. Clay mineralogy and geochemistry of continental bentonite and their geological implications, Boa Vista, Campina Grande, PB. **Revista Brasileira de Geociências**, **18**(3):345-352.
- GRIM, R.E., 1962. **Applied Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill. 422p.
- GRIM, R.E., 1968. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill. 596p.
- GÜNGÖR, N., 2000. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. **Journal of Applied Polymer Science**, **75**:107-110.
- ICDD, 2006. International Centre for Diffraction Data - PDF-2 Powder Diffraction File. Newton Square.
- JACKSON, M.L., 1967. **Soil Chemical Analysis Advanced Course**. 2.ed. Prentice Hall of India Press Ltd. 59p.
- KAHR, G. & MADSEN, F.T., 1995. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. **Applied Clay Science**, **9**(5):327-336.
- KARAKASSIDES, M.A.; GOURNIS, D. & PETRIDIS, D., 1999. An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites. **Clay Minerals**, **34**:429-438.
- MADSEN, F.T., 1977. Surface area measurements of clay minerals by glycerol sorption on a thermobalance. **Thermochemica Acta**, **21**(1):89-93.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, J.R.C., 1989. **X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals**. Oxford: Oxford University Press. 332p.
- MURRAY, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, **17**(5-6):207-221.
- OLIVEIRA, M.L.D., 2006. Bentonita. In: **Sumário Mineral**. Brasília, DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral: 25-26.
- SMYKATZ-KLOSS, W., 1974. **Differential Thermal Analysis. Application and Results in Mineralogy**. Berlin: Springer-Verlag. 187p.
- TODOR, D.N., 1976. **Thermal Analysis of Minerals**. Bucarest: Abacus Press. 256p.
- VAN DER MAREL, H.W. & BEUTELSPACHER, H., 1976. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. Amsterdam: Elsevier. 396p.
- WAGNER, F.E. & WAGNER, U., 2004. Mössbauer spectra of clays and ceramics. **Hyperfine Interactions**, **154**:35-82.